

D06 P 1/22

Best Available Copy

~~D06 P 1/22~~

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 255 901

~~D06 P 5/20 E~~

~~12/05/00~~

A1

DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 74 11634

(54) Procédé de réduction de colorant de cuve dans une unité de teinture de textiles.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). D 06 P 1/22//C 01 D 5/04.

(22) Date de dépôt ..... 2 avril 1974, à 14 h 2 mn.

(23) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 43 du 24-10-1975.

(71) Déposant : Société dite : BOMBAY TEXTILE RESEARCH ASSOCIATION, résidant  
en Inde.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : Idem (71)

(74) Mandataire : Cabinet Guerbilsky, S.A. Fedit-Loriot, 38, avenue Hoche, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé de réduction de colorant de cuve utile dans une unité de teinture de textiles et plus particulièrement un procédé économique réduisant au minimum la quantité du ou des agents chimiques réducteurs, en particulier d'hydrosulfite de sodium, nécessaire pour réduire les colorants de cuve.

On a découvert expérimentalement que la vitesse de décomposition de l'hydrosulfite de sodium est considérablement ralentie lorsqu'on applique un courant électrique à la solution réductrice d'hydrosulfite de sodium. Cet effet de ralentissement ou de stabilisation s'observe quelles que soient la concentration de l'hydrosulfite et la température mais son importance varie avec les conditions expérimentales; on a également observé ce phénomène en présence de colorants de cuve dans la liqueur réductrice alcaline.

Des recherches ont montré que cet effet de stabilisation se produit essentiellement du fait de la formation d'une nouvelle variété chimique active constituée d'un acide sulfonique et de son sel de sodium lors de l'électrolyse. Les mesures de potentiels redox de la solution d'hydrosulfite avant et après le passage du courant confirment que cette nouvelle variété constitue un réducteur plus puissant que l'hydrosulfite de sodium. Ces mesures montrent que la solution d'hydrosulfite de sodium après électrolyse présente un potentiel redox très élevé (  $-1218$  mV) qui est nettement supérieur à celui de l'hydrosulfite de sodium ( $-830$  mV). On a également découvert que l'importance de la formation de la variété réductrice varie directement avec la durée d'électrolyse.

On a observé l'effet stabilisant du courant électrique en l'absence et en présence de colorants de cuve pour tous les types de colorants de cuve tels que les colorants difficiles à réduire comme le C.I. Vat- Orange 9 (potentiel redox  $= -805$  mV), des colorants qui sont moins difficiles à réduire tels que le C.I. Vat Brown 3 (potentiel redox  $= -740$  mV) et les colorants qui sont faciles à réduire, tels que le C.I. Vat Black 27 (potentiel redox  $= -643$  mV). Il semble que ceci soit dû au potentiel de réduction élevé (  $-1218$  mV) de la variété réductrice.

On a observé qu'une formation continue de la variété chimique est essentielle pour maintenir le bain de teinture à l'état réduit. Cependant il n'est pas difficile de maintenir le bain de teinture ou la solution d'hydrosulfite alcalin à l'état réduit.

pendant la durée normalement nécessaire à la teinture car l'importance de la stabilité de la variété réductrice vis-à-vis de l'oxydation par l'air est de même ordre que celle de l'hydrosulfite de sodium.

5 L'invention concerne donc un procédé de compensation de l'action de l'oxygène atmosphérique ou de l'oxygène dissous dans une solution aqueuse réductrice d'hydrosulfite de sodium utilisée dans un procédé de réduction de colorant de cuve où le colorant de cuve est réduit et fixé sur les matières textiles par l'effet  
10 réducteur de la solution réductrice alcaline aqueuse, ce procédé consistant à former une quantité suffisante d'hydrogène dans la solution réductrice de façon telle que l'hydrogène se combine avec les produits de dissociation de l'hydrosulfite de sodium pour former une variété réductrice active ayant un potentiel redox  
15 relativement élevé, en réalisant une électrolyse dans la solution avec une électrode négative relativement importante submergée dans la solution et une électrode positive relativement petite submergée dans la solution ou à sa surface, ces électrodes négative et positive étant réunies à une source de courant continu.

20 On peut réaliser l'électrolyse précédemment indiquée en continu ou pendant des intervalles de temps réduits de façon à maintenir l'activité de la solution réductrice.

Les électrodes positive et négative nécessaires à l'électrolyse peuvent être raccordées à une source de courant continu  
25 et peuvent être éloignées dans la solution réductrice. Sinon l'électrode positive peut être placée à la surface de la solution réductrice et l'électrode négative totalement immergée dans cette solution. De préférence un dispositif de réglage permet d'élever ou d'abaisser les électrodes par rapport à la solution réductrice.

30 Pour obtenir la formation maximale de sulfoxylate de sodium, l'électrode négative doit être constituée en matériaux permettant la production d'un excès d'hydrogène assurant le recouvrement de l'électrode négative par un grand nombre d'atomes d'hydrogène et présentant une forte affinité pour le soufre ce  
35 qui favorise l'adsorption des ions sulfoxylates sur la surface de l'électrode négative de façon telle que ces ions puissent se combiner avec l'hydrogène atomique à la surface de la cathode en formant la variété réductrice désirée. On a constaté que dans l'or-

dre des métaux, plomb, étain, zinc, cuivre, argent, fer, nickel, tungstène, palladium et platine, la tendance à la recombinaison des radicaux hydrogène est minimale pour le plomb et maximale pour le platine. De préférence pour obtenir la formation maximale d'acide sulfoxylique, l'électrode négative doit être constituée de plomb. Egalement de préférence, la taille de l'électrode négative doit être aussi grande que possible pour que l'hydrogène libre qui s'y forme se mélange avec un grand volume de solution réductrice. Dans tous les cas l'électrode négative doit être nettement plus grande que l'électrode positive. De préférence elle est constituée d'une toile métallique conductrice montée sur une cage qui peut être raccordée à la source de courant continu par une bande ou une toile conductrices. Cette cage peut être munie d'éléments de soutien et peut être disposée sous la toile métallique pour constituer un support additionnel et un conducteur réunissant la toile métallique à la source de courant continu. La cage peut aussi être constituée d'une matière isolante rigide quelconque ne réagissant pas avec la solution, telle que par exemple, du bois, de lébonite ou toute matière synthétique non conductrice.

On réduit le plus possible la taille de l'électrode positive pour empêcher que l'oxygène libre qui s'y forme ne diminue l'activité de la solution réductrice. De préférence l'électrode positive, si elle est immergée dans la solution réductrice, peut être constituée d'une tige ou d'une bande conductrice placée dans un logement comportant une ou plusieurs fenêtres; les fenêtres du logement doivent de préférence être disposées sur le côté éloigné de l'électrode négative. Sinon, lorsqu'elle est disposée à la surface de la solution réductrice, l'électrode positive peut être constituée d'une toile de matière conductrice montée sur des supports horizontaux constitués d'une matière isolante rigide ne réagissant pas avec la solution réductrice, ces supports étant fixés à une extrémité de montants verticaux dont l'autre extrémité est fixée à une plaque transversale suspendue à un arbre support ou à un dispositif semblable; de préférence une bande d'acier inoxydatable peut être fixée à chacun des montants verticaux, cette bande d'acier inoxydatable se prolongeant sous la toile métallique en réalisant un support additionnel et constituant un milieu conducteur réunissant la toile métallique à l'alimentation en courant continu. Le logement de l'électrode positive peut être cons-

titué d'une matière isolante rigide quelconque ne réagissant pas avec la solution, telle que du bois, de l'ébonite ou une matière synthétique poreuse quelconque non conductrice.

5 Dans le procédé précité l'électrode positive se corrode si on la maintient dans la solution réductrice pendant le fonctionnement. La corrosion débute à l'extrémité inférieure de l'électrode et s'élève progressivement. Pour permettre le remplacement de l'extrémité inférieure après corrosion, l'électrode positive peut être de préférence de type non récupérable ou amovible. Par  
10 exemple elle peut être constituée par une bande conductrice enroulée sur une poulie disposée au-dessus de la solution réductrice de façon telle que la bande puisse être remplacée par déroulement de longueurs complémentaires dans la solution réductrice sous l'action de la poulie.

15 L'électrode positive peut être en acier inoxydable et de forme rectiligne, courbe ou ondulée.

Ainsi qu'il a été dit, l'application du courant électrique ralentit considérablement la vitesse de décomposition de l'hydrosulfite de sodium dans la solution alcaline, de ce fait la quantité  
20 d'hydrosulfite de sodium qu'on doit utiliser pendant la teinture est nettement inférieure à la quantité normalement nécessaire. On peut accroître jusqu'à 60% cette économie d'utilisation de l'hydrosulfite de sodium si on utilise du bisulfite de sodium ou un autre agent réducteur meilleur marché tel que le sulfite de sodium, le  
25 sulfure de sodium ou la dextrine avec l'hydrosulfite de sodium en appliquant le courant électrique. Ceci tient à l'effet synergique qu'exerce le bisulfite de sodium sur les propriétés réductrices de la variété chimique formée et de l'hydrosulfite de sodium.

La solution réductrice peut donc être constituée d'une solution aqueuse de soude caustique à laquelle on a ajouté uniquement de l'hydrosulfite de sodium ou à laquelle on a ajouté un mélange d'hydrosulfite de sodium et d'un agent réducteur relativement moins coûteux, par exemple le sulfite de sodium, le bisulfite de sodium ou le sulfure de sodium. De préférence on peut ajouter  
30 du sel ordinaire à la solution réductrice pour éviter le dégorgement des colorants de cuve sur le textile à teindre.  
35.

On peut mettre en oeuvre le procédé de l'invention dans un jigger dans le cas d'une teinture discontinue ou dans le réservoir d'alimentation d'une unité de teinture continue.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre, et à l'examen des dessins annexés, qui représentent, à titre d'exemples non limitatifs, plusieurs modes de réalisation de l'invention. Dans ces dessins :-

5 la figure 1 représente une élévation latérale schématique partielle du réservoir d'alimentation d'une unité de teinture continue muni d'une électrode positive et d'une électrode négative selon un mode de réalisation de l'invention;

la figure 2 est une vue en plan de l'électrode positive;

10 la figure 3 représente une élévation latérale schématique partielle d'un bain de teinture en cuve d'un jigger utilisé dans une teinture discontinue selon un mode de réalisation de l'invention et

la figure 4 représente une élévation latérale de la cage  
15 de bois associée à l'électrode négative illustrée par la figure 3.

La figure 1 représente un réservoir d'alimentation 2 d'une unité de teinture continue. Il est raccordé par une canalisation 4 à une cuve de développement ( non représentée) où les colorants de cuve sont réduits et fixés sur des matières textiles qui passent  
20 en continu, sous l'action d'une solution réductrice amenée par la canalisation 4 à partir du réservoir d'alimentation 2. La cuve de développement est classique et son fonctionnement est connu.

Comme on le voit, le réservoir d'alimentation 2 comporte une électrode négative 6 et une électrode positive 8. Les deux  
25 électrodes sont immergées dans une solution réductrice alcaline aqueuse constituée d'hydrosulfite, de soude caustique, de sel ordinaire et d'eau. Le niveau de la solution réductrice est indiqué en 10.

L'électrode négative 6 est constituée d'une cage de bois  
30 formée de montants 14 fixés sur des cerceaux 12; une toile d'acier inoxydable 16 est montée sur le côté et la base de la cage est raccordée à la borne négative d'une source de courant continu 18 (fig.1) par une bande de toile d'acier inoxydable 20 qui est portée par un support isolant 22. La grande taille et la structure de l'électrode négative permettent lors de l'électrolyse de former de l'hydrogène dans un grand volume de solution réductrice  
35 sans gêner le mouvement de cet hydrogène.

D'autre part, l'électrode positive 8 de petite taille est constituée d'une bande d'acier inoxydable 23 placée dans un logement 24 pour réduire au minimum la propagation de l'oxygène dans la solution.

5 Comme représenté, le logement 24 est muni de fenêtres 26 assurant la continuité entre la solution réductrice à l'intérieur et à l'extérieur du logement. Pour empêcher la propagation de l'oxygène on peut obturer une ou plusieurs des fenêtres et/ou  
10 comme représenté, disposer le logement dans la solution réductrice de telle sorte que les fenêtres regardent la paroi du réservoir d'alimentation 2. La bande d'acier 23 pénètre à l'intérieur du logement 24 par un passage 26 de ce dernier, comme représenté par la figure 2 et une traverse de bois 30 empêche son extrémité inférieure de venir au contact de la base du réservoir d'alimentation 2.  
15

L'extrémité supérieure de la bande d'acier 23 est enroulée autour d'une poulie 32 placée entre deux plaques 34 (dont une seule est représentée sur la figure 1). En tournant la poulie 32 on peut remplacer l'extrémité inférieure corrodée de la bande d'acier 23 par une longueur de bande d'acier fraîche.  
20

L'électrode positive est raccordée à la borne positive de la source de courant continu 18 et les lettres V et A indiquent respectivement un voltmètre et un ampèremètre disposés dans le circuit électrique.

25 Lors du fonctionnement on prépare de façon connue dans le réservoir d'alimentation 2, une solution aqueuse alcaline réductrice à partir de soude caustique, d'hydrosulfite et de sel ordinaire. Avant d'introduire la solution réductrice dans la cuve de développement par la canalisation d'alimentation 4 (fig.1), on  
30 réalise l'électrolyse dans le réservoir d'alimentation 2 avec formation d'hydrogène qui compense la diminution, provoquée par l'oxygène atmosphérique et l'oxygène dissous dans la solution, de l'effet réducteur de la solution réductrice.

Un des avantages de cette électrolyse est que la solution  
35 réductrice n'est pas altérée par l'oxygène atmosphérique ou l'oxygène qui y est dissous et que par conséquent, on réalise une économie considérable de la quantité d'hydrosulfite (agent réducteur) que l'on doit utiliser, comme le montrent les exemples suivants .

EXEMPLE I

Selon un procédé connu, on prépare dans le réservoir d'alimentation 1 000 litres de solution réductrice. La composition de la solution réductrice est la suivante :

5	Soude caustique	55 kg
	Hydrosulfite	45 kg
	Sel ordinaire	5 kg

Le tissu doit être teint en kaki minéral ( puis être ensuite surteint en vert olive). On foularde ce tissu avec le pigment avant de le faire passer à travers la cuve de développement. Lorsque le tissu traverse la cuve, les colorants de cuve sont réduits et fixés sur le tissu et on réalise de façon habituelle un traitement complémentaire d'oxydation, de lavage, etc...

EXEMPLE II

15 Dans un procédé selon l'invention, on prépare dans le réservoir d'alimentation 1 000 litres d'une solution réductrice ayant la composition suivante :

	Soude caustique	55 kg.
	Hydrosulfite	27 kg.
20	Sel ordinaire	5 kg.

Après avoir agité la solution, on réalise l'électrolyse. On maintient un courant d'environ 12,5 ampères sous 8,5 volts. On poursuit l'électrolyse pendant environ 2 heures et demie en consommant 265 watts/heure d'énergie électrique.

25 On introduit la solution réductrice dans la cuve de développement et on traite le tissu comme dans l'exemple 1. La réduction des besoins en hydrosulfite permet de réaliser une économie dans l'opération.

30 On obtient une économie semblable en mettant en oeuvre le procédé de l'invention dans le jiggar dans le cas d'une teinture discontinue.

35 La figure 3 représente le bain de colorant de cuve 36 d'un jiggar 38 muni de rouleaux de guidage 40 et 42 constitués d'une matière isolante telle que de l'ébonite et qui servent à guider un rouleau de tissu dans le bain de teinture. Le bain de teinture 36 est muni d'une électrode positive 8 et d'une électrode négative 6 disposées respectivement à la surface du liquide de teinture en cuve 44 et immergées dans ce liquide. L'électrode posi-



5 tive 8 est constituée d'une toile d'acier 8a fixée sur une bande support en bois horizontale 8b réunies à une plaque transversale 46 montée par l'intermédiaire de crochets 48 sur un arbre support 50 ou un dispositif semblable. Les montants verticaux en bois 8c sont munis chacun d'une bande d'acier 8d qui s'étend sous la toile  
métallique 8a et le long des montants verticaux 8c. Les bandes d'acier 8d constituent un support additionnel et de plus réunissent la toile métallique 8a à une alimentation en courant continu 18.

10 L'électrode négative 6 est constituée d'une toile d'acier inoxydable 16 montée sur une cage de bois 17 qui comporte quatre supports en bois 6a et 6b (dont deux seulement sont représentés sur les figures 3 et 4). Ces supports de bois 6a et 6b sont également munis d'une bande d'acier (non représentée) qui s'étend sous  
15 la cage 17 et le long des supports de bois en constituant un support additionnel et un conducteur réunissant la toile métallique 16 à l'alimentation en courant continu 18. Dans la figure 3, les lettres V et A désignent respectivement un voltmètre et un ampèremètre associés à l'alimentation en courant continu 18.

20 Il convient de noter qu'on peut utiliser en même temps une ou plusieurs de ces unités, les électrodes négatives et positives étant montées en parallèle. Il existe deux procédés courants d'utilisation du jigger pour la teinture avec des colorants de cuve. Dans un des procédés, on foularde préalablement  
25 le tissu avec un foulard (non représenté) puis on développe le tissu foulardé dans le jigger. Dans ce cas le bain de teinture est constitué uniquement d'un agent alcalin tel que de la soude caustique et de l'hydrosulfite. L'invention s'applique aux deux procédés.

30 Pour réduire les colorants de cuve, on abaisse l'électrode positive pour qu'elle soit disposée à la surface du bain de teinture en cuve 44 et on submerge totalement l'électrode négative 6 dans le liquide.

35 Le rouleau de tissu est guidé par les rouleaux de guidage 40 et 42 à travers le liquide de teinture en cuve 44. Lorsqu'un courant fourni par une alimentation 13 passe entre les électrodes 6 et 8, il se produit une électrolyse dans le bain de teinture en cuve et il s'y forme de l'hydrogène. Cet hydrogène qui est un agent réducteur réduit une partie du bain de teinture en cuve

sous la forme leuco et le reste est réduit par addition de l'agent chimique réducteur tel que l'hydrosulfite de sodium. On conduit les autres stades de teinture du tissu par des colorants de cuve sous forme leuco de façon habituelle.

5 En modifiant la valeur du courant appliqué on règle la formation d'hydrogène et on maintient le bain de teinture à l'état réduit à la température désirée pendant des durées différentes. On réalise de façon connue le mouvement du rouleau de tissu dans le bain de teinture.

10 Dans un cas particulier on réduit les colorants de teinture comme indiqué dans l'exemple III ci-dessous.

#### EXEMPLE III

On prépare un bain de teinture ayant un volume d'environ 200 litres et on ajoute environ 1,5 kg de soude caustique, de façon habituelle. On établit alors le courant et on le maintient à 15 ampères. Ensuite on ajoute dans le bain de teinture en cuve 15 30% de la quantité normale d'hydrosulfite de sodium nécessaire dans un procédé de réduction classique et on met en service le jigger de façon connue. On constate que le courant s'élève brusquement par suite du grand nombre d'ions apportés par l'addition 20 d'hydrosulfite de sodium et on le règle au voisinage d'environ 20 ampères.

Lorsque le rouleau de tissu préalablement monté dans le jigger et guidé sur les rouleaux 40 et 42 traverse le bain 25 de teinture, le niveau du bain de teinture 44 s'abaisse et on compense cette chute de niveau en ajoutant de l'eau et on vérifie la réduction du bain de teinture en cuve en utilisant un papier indicateur et on ajoute 10% d'hydrosulfite de sodium additionnels après le second et le quatrième passages du tissu à travers le 30 bain de teinture en cuve.

La consommation est d'environ 0,6 à 0,7 KWH et on réalise une économie de 30% à 35% d'hydrosulfite de sodium.

#### EXEMPLE IV

35 Selon l'invention, on prépare dans un réservoir d'alimentation 1 000 litres de solution réductrice ayant la composition suivante :

Soude caustique	55 kg.
Hydrosulfite	19 kg.
Bisulfite de sodium	8 kg.

Après avoir agité la solution on réalise l'électrolyse. On maintient le courant à 20 ampères et 20 volts. On poursuit l'électrolyse pendant 2,5 heures. On introduit la solution réductrice dans la cuve de développement et on traite le tissu comme indiqué dans l'exemple I. On obtient ainsi une diminution de la consommation d'hydrosulfite de sodium de l'ordre de 50% à 55%.

#### EXEMPLE V

On prépare un bain de teinture ayant un volume d'environ 270 litres et on ajoute de façon habituelle environ 2,8 kg de soude caustique. On établit alors le courant et on le maintient à 20 ampères et 7 volts. Ensuite on ajoute au bain 1,3 kg d'hydrosulfite de sodium et 0,3 kg de bisulfite de sodium ou de sulfite de sodium (paillottes ne renfermant pas de fer) et on met le jigger en service de façon connue. On poursuit la teinture comme indiqué dans l'exemple III. On obtient ainsi une diminution de la consommation de l'hydrosulfite de sodium de l'ordre de 45% à 50%.

#### EXEMPLE VI

On prépare un bain de teinture ayant un volume d'environ 270 litres à 30°C. et on ajoute au bain de façon habituelle 2,5 kg de soude caustique. On établit alors le courant et on le maintient à 20 ampères et 7 volts. On ajoute ensuite au bain 2,0 kg d'hydrosulfite de sodium et 0,4 kg de bisulfite de sodium. On élève la température à 50°C et on ajoute alors au bain une solution de colorant préalablement réduit. On réalise ensuite la teinture comme indiqué dans l'exemple III.

Le procédé de l'invention apporte les avantages suivants :-

- 1) Il permet d'utiliser moins d'hydrosulfite de sodium sans diminution de la qualité des produits finis.
- 2) Il rend le procédé économique par suite de l'utilisation d'une quantité moindre d'hydrosulfite de sodium.
- 3) Il supprime dans une certaine mesure la pollution car il n'implique qu'une électrolyse qui forme uniquement de l'hydrogène et de l'oxygène qui sont des gaz non toxiques.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux exemples décrits et représentés et elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art suivant les applications envisagées et sans qu'on s'écarte pour cela de l'esprit de l'invention.

- REVENDEICATIONS -

1.- Procédé pour compenser la diminution de l'effet réducteur provoquée par l'oxygène atmosphérique ou l'oxygène dissous, dans une solution réductrice aqueuse d'hydrosulfite de sodium utilisée dans un procédé de réduction de colorant de cuve où un colorant de cuve est réduit et fixé sur des matières textiles par action réductrice de la solution aqueuse alcaline réductrice, caractérisé en ce qu'il consiste à former dans la solution réductrice une quantité suffisante d'hydrogène qui se combine aux produits de dissociation de l'hydrosulfite de sodium en formant une variété chimique réductrice active ayant un potentiel redox relativement élevé, en réalisant dans cette solution une électrolyse avec une électrode négative relativement grosse submergée dans la solution et une électrode positive relativement petite submergée ou à la surface de la solution, ces électrodes négative et positive étant raccordées à une source de courant continu.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse alcaline réductrice renferme de l'hydrosulfite de sodium en mélange avec du bisulfite de sodium ou un autre agent réducteur relativement moins coûteux que l'hydrosulfite de sodium.

3.- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce qu'on réalise l'électrolyse dans la solution aqueuse alcaline réductrice conservée dans le réservoir d'alimentation d'une unité de teinture en continu, cette solution réductrice étant ensuite amenée dans une cuve de développement de l'unité de teinture pour réduire et fixer des colorants de cuve sur une matière textile qui passe en continu dans la cuve de développement.

4.- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on réalise l'électrolyse dans un jigger pour une teinture discontinue.

PHI-2

2265901

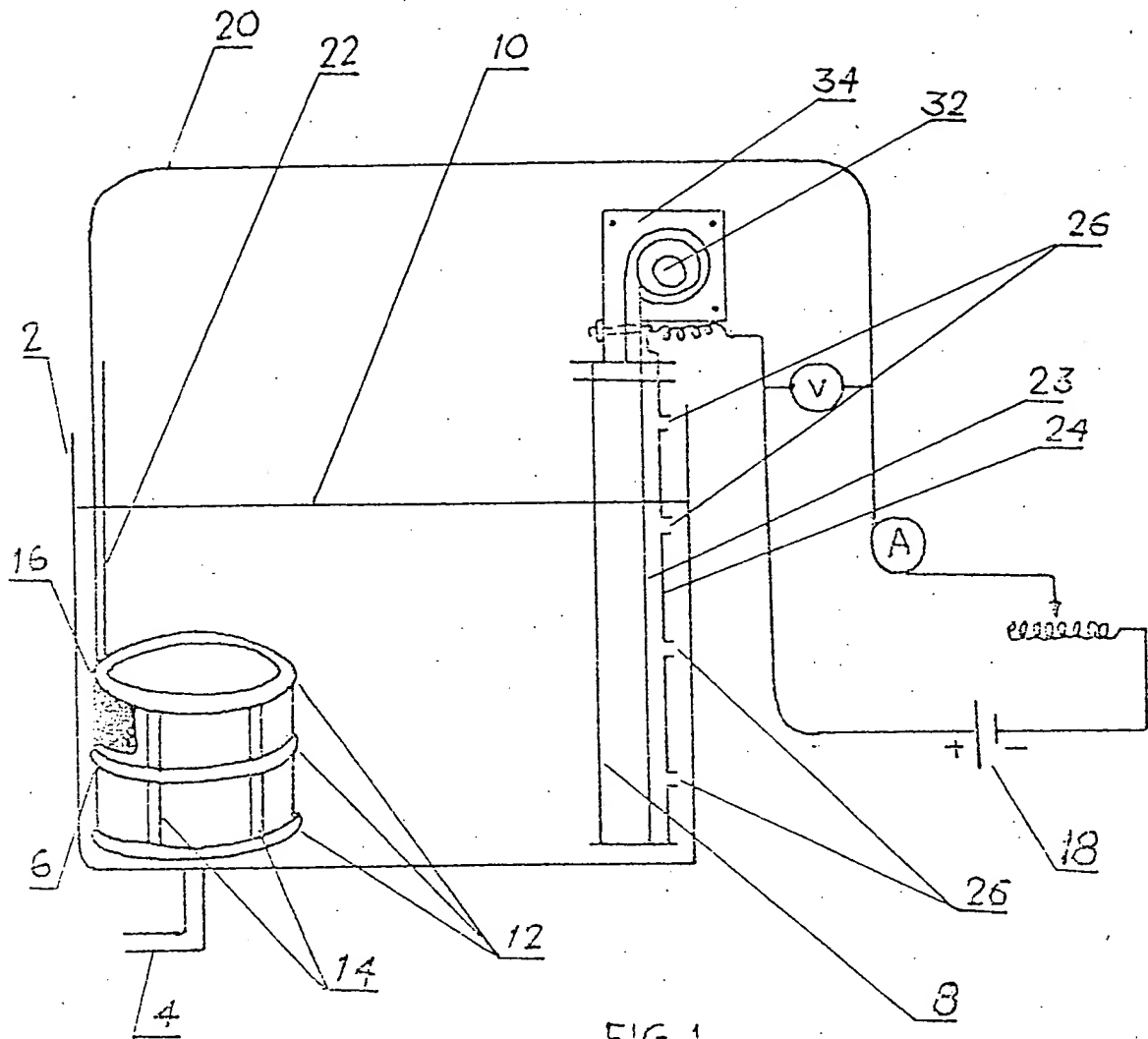


FIG. 1

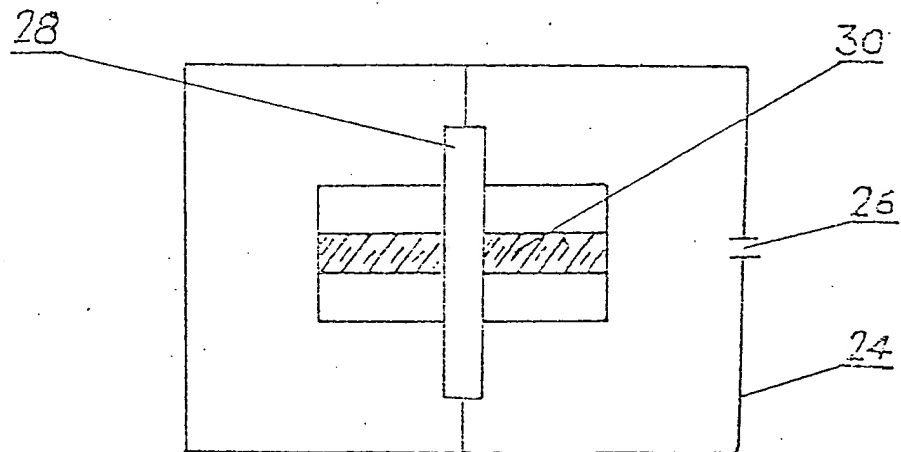


FIG. 2

PLI-7

2265901

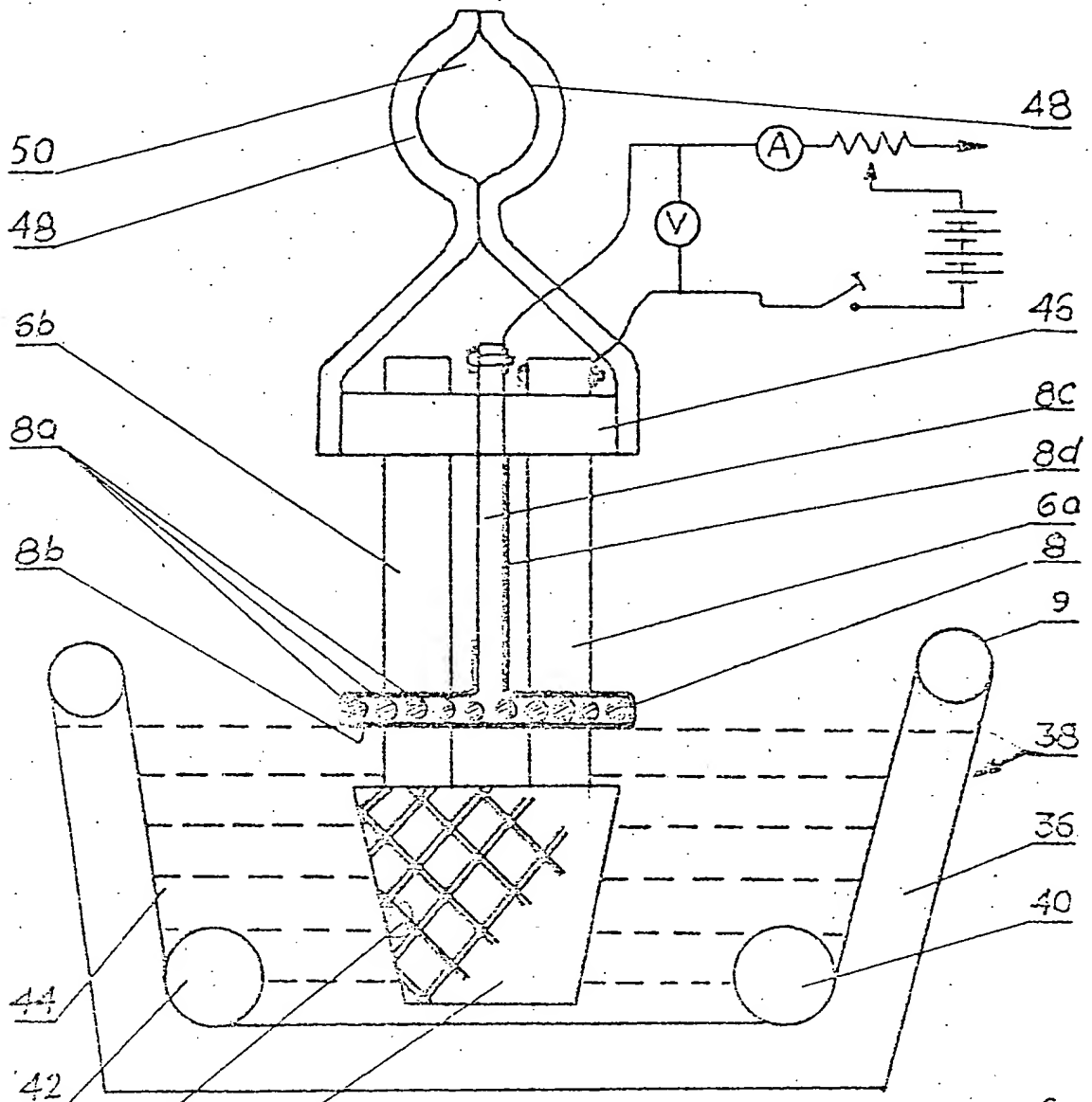


FIG. 3

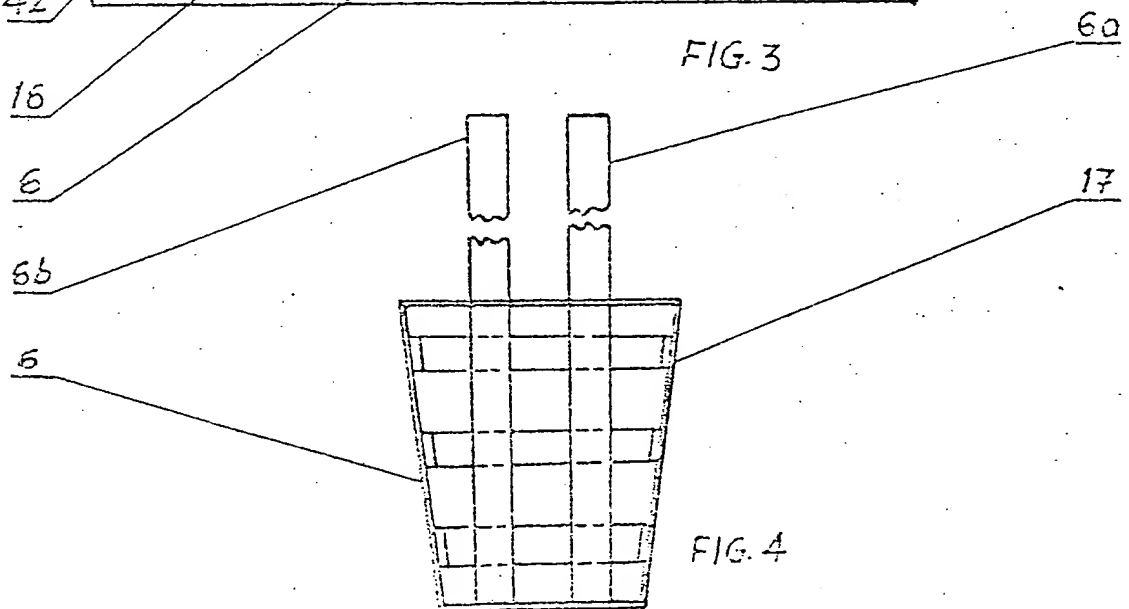


FIG. 4

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**